DIE HALOGENELEKTRODE

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL VÖGELE

aus Offenburg (Baden)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933.

DIE HALOGENELEKTRODE

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL VÖGELE

aus Offenburg (Baden)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *A. Schmid.*

Basel, den 9. Dezember 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig.*
Dekan.

Herrn *Paul Vögele* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Februar 1933 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel „*Die Halogenelektrode*" kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVI
Fasciculus Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546702_0067

Die Halogenelektrode

Zur Erweiterung und Vervollständigung der Untersuchungen über das Wesen der Potentialbildung, die von *A. Schmid* und *W. Winkelmann*[1]) durch Versuche mit Metallelektroden begonnen worden sind, stellen wir in dieser Arbeit jenen Messungen entsprechende Untersuchungen mit Halogenen an die Seite. Da die oben genannten Autoren in bezug auf das äussere Verhalten von amalgamiertem Zink Erscheinungen beobachtet haben, die mit der Passivität gewisser anderer Metalle vergleichbar sind, ist die Erweiterung der Untersuchungen über die elektromotorische Betätigung auf Stoffe von chemisch wesentlich anderem Charakter, wie dies die Halogene gegenüber den Metallen sind, von ganz besonderem Interesse.

Bei den Halogenen haben wir es im Gegensatz zu den Metallen nicht nur mit elektropositiven Elementen zu tun, sondern, was diese Stoffe ebenso wesentlich von den Metallen unterscheidet, ist die Tatsache, dass es sich dabei um Nichtleiter der Elektrizität handelt. Das bedingt natürlich von vorneherein besondere experimentelle Massnahmen.

Um eine elektrochemische Betätigung der Halogene, z. B. des Chlors, zu ermöglichen, bedarf es einer sog. Elektrode zweiter Art, d. h. eines unangreifbaren Leiters erster Klasse, der mit dem Leiter zweiter Klasse, dem Elektrolyten, und dem elektrochemisch wirksamen Agens gleichzeitig in Berührung steht. Die einfachste, aber wenig zufriedenstellende Art, dies zu erreichen, besteht darin, dass man, wie z. B. in dem analogen Fall der Wasserstoffelektrode, Chlorgas durch ein Glasrohr von unten einer solchen unangreifbaren Elektrode aus Platin oder Kohle zuführt und es an der Elektrodenwand vorbeiperlen lässt[2]). Auf diese Weise ist es zwar möglich, Potentialmessungen mit genügender Genauigkeit vorzunehmen, grössere Belastungen erlaubt eine solche Anordnung aber natürlich nicht.

[1]) Helv. **13**, 304 (1930).

[2]) Vgl. z. B. *E. Müller*, Z. physikal. Ch. **40**, 158 (1902).

Dem Gedanken folgend, dass es für eine Erhöhung der Leistung in erster Linie notwendig ist, der Elektrodenoberfläche kontinuierlich, und ohne den Kontakt mit dem Elektrolyten durch vorbeistreichende Gasblasen zu unterbrechen, die reagierende Substanz etwa in dem Masse zuzuführen, wie sie durch die Reaktion verbraucht wird, hat *A. Schmid*[1]) einen ganz neuen Weg für die Konstruktion derartiger „Gaselektroden" beschritten. Er stellt die Elektrode aus porösen, innen durchbohrten Kohle- oder Graphitstäben her, in welche das Gas eingeleitet wird und durch Diffusion an die Oberfläche gelangt, um dort elektrochemisch wirksam zu werden.

Mit solchen Diffusionsgaselektroden haben wir ausführliche Vorversuche mit Chlor und Brom vorgenommen. Es hat sich ergeben, dass die Leistung wesentlich vom Material der Elektroden, d. h. in erster Linie von deren Porosität, abhängt, indem umso grössere Stromdichten erzielbar sind, je leichter das Halogen durch die Elektrodenwand hindurch diffundieren kann. (Fig. 1 und 3.) Die Ausbeute an

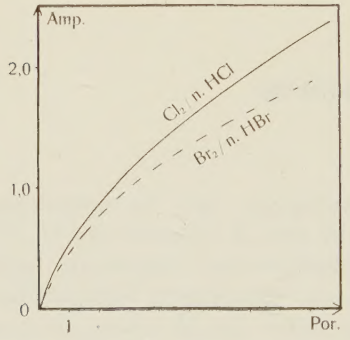

Fig. 1.

Stromstärken in Abhängigkeit von der Porosität.

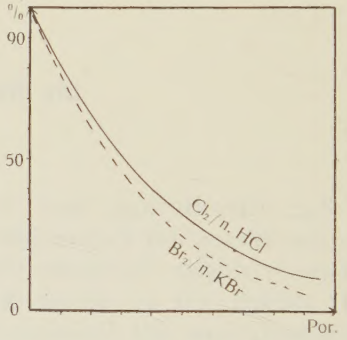

Fig. 2.

Nutzeffekt in Abhängigkeit von der Porosität.

Halogen nimmt dagegen mit zunehmender Dichte der Kohlen zu (Fig. 2 und 4). Andererseits zeigen aber alle derartigen Anordnungen einen relativ starken zeitlichen Rückgang der Leistung, die porösen Sorten in unverhältnismässig hohem Masse (Fig. 5). Diese Erscheinung hat ihre Aufklärung darin gefunden, dass sich gezeigt hat, dass infolge Eindringens der Elektrolytflüssigkeit in das Porensystem der Elektrode die Reaktionszone immer mehr nach dem Innern der Elektrodenwand verschoben wurde, sodass zunehmende Diffusionswiderstände den Prozess hemmten. Dieser Übelstand konnte folgerichtig auch dadurch überwunden werden, dass man die Depolarisatorensubstanz in flüssiger Form (flüssiges Brom) mit genügendem Überdruck durch die Elektrodenwand presste. Auf diese Weise war eine befriedigende zeitliche Konstanz der Leistung zu erzielen.

---

[1]) *A. Schmid*, Die Diffusionselektrode, *Enke*, Stuttgart 1923.

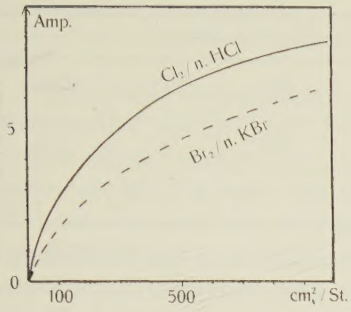

Fig. 3.

Stromstärken in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit.

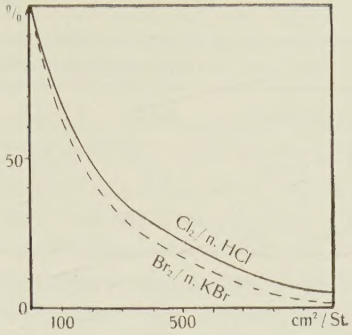

Fig. 4.

Nutzeffekt in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit.

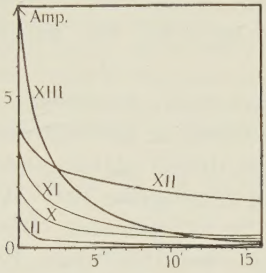

Fig. 5.

Polarisationskurven verschiedener Kohle- und Graphitelektroden.

Andererseits hat sich bei den Vorversuchen gezeigt, dass bezüglich Spannung und Stromstärke mit verschiedenen Elektrolyten ganz ausserordentlich starke Differenzen auftraten, die weit über das Ausmass der bei den Metallen beobachteten hinaus gingen. Wenn man z. B. bei der einfachen Anordnung

$$\begin{matrix} Cl_2 \\ C \end{matrix} \text{ / Elektrolyt / } \begin{matrix} Zn \\ Hg \end{matrix}$$

die Ruhepotentiale (Tabelle 1) und vor allem die Stromstärken (Tabelle 2), die bei Kurzschluss durch verschiedene Elektrolyte erzielt werden, miteinander vergleicht, so ist die mehr als doppelt so hohe Leistung der Zelle mit Salzsäure gegenüber anderen Elektrolyten auffallend.

Tabelle 1.

Ruhepotentiale in Volt von Chlorgaselektroden in verschiedenen 1-n. Elektrolytlösungen; p = 10 cm Hg; t = 18° C.

Elektrol.	LiCl	NaCl	KCl	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Volt	2,12	2,10	2,10	2,16	2,12	2,12

Tabelle 2.

Stromstärken in Ampère von Chlorgaselektroden bei Kurzschluss in verschiedenen 1-n. Elektrolytlösungen; p = 10 cm Hg; t = 18° C.

Elektrol.	LiCl	NaCl	KCl	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Amp.	1,3	1,0	1,1	2,8	1,2	1,1
$\lambda v^1)$ in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	7×10^6	8×10^6	11×10^6	29×10^6	30×10^6	19×10^6

Ganz ebensolche Verhältnisse beobachtet man bei Versuchen mit flüssigem Brom, nur dass dort Kalium- und Natriumbromidlösungen ausserordentlich hohe Leistungen ergeben. Ausserdem ist in diesem Zusammenhang besonders bemerkenswert, dass mit der gleichen Kohleelektrode mit genau denselben Dimensionen und mit demselben Elektrolyten mit Brom die Stromstärke bei Kurzschluss nicht einmal ganz die gleichen Werte erreicht, wie mit dem relativ viel weniger dichten Chlorgas.

Alle unsere Beobachtungen, deren wesentlichste wir hier nur in Kürze genannt haben, zwingen zu der Annahme, dass die elementaren Halogene überhaupt nicht direkt elektrochemisch reagieren, sondern nur der jeweils in Lösung gegangene Teil. Also nicht die Konzentration des freien, sondern die des gelösten Chlors oder Broms ist daher massgebend für Potential und Leistung. Es handelt sich somit bei derartigen Elektroden zweiter Art nicht um drei, sondern, wie bei gewöhnlichen Metallelektroden, ebenfalls nur um die beiden Phasen: Leiter 1. und Leiter 2. Klasse, da das gelöste Halogen, phasentheoretisch betrachtet, mit dem Elektrolyten identisch ist. Da dieser Fall aber nicht nur bei Gasen oder bei den Halogenen vorliegt, sondern bei allen Nichtleitern, wäre dieses Prinzip dahingehend zu einer Hypothese zu erweitern, dass ein Stoff nur dann elektrochemisch reagieren kann, wenn er sich in der Leiterbahn selbst befindet, also entweder dem Leiter 1. Klasse, der Elektrode, oder dem Leiter 2. Klasse, dem Elektrolyten, angehört. Eine dritte Phase, die von diesen beiden anderen getrennt besteht, kann nicht polarisierend wirken. Sekundärvorgänge, rein physikalisch oder chemisch wirkende Depolarisatoren, scheiden natürlich aus dieser Betrachtung aus.

Unsere Hypothese ermöglicht eine zwanglose Erklärung der oben beschriebenen Beobachtungen, da die Löslichkeit von Chlor in Chlorwasserstofflösung gegenüber Wasser oder Salzlösungen ein vielfaches beträgt, ebenso wie die des Broms in Bromidlösungen. Auch bei anderen „Gaselektroden" wird unsere Auffassung bestätigt. Vergleichen wir z. B. Wasserstoff. Dieser löst sich zwar praktisch nicht im Elektrolyten, wie die Halogene, ihm kommt aber die Katalysatorsubstanz zu Hilfe, das Edelmetall, das die Elektrode bildet

[1]) Die Gegenüberstellung der spezifischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolyte lässt erkennen, dass die Unterschiede der inneren Widerstände der Zellen zur Erklärung der Ergebnisse nicht ausreicht.

und mit dem er eine echte Lösung eingeht[1]). Die gewöhnlich mit dem Namen „Gaselektrode" bezeichneten Anordnungen verdienen daher im strengen Sinne diese Benennung nicht, da es sich in allen diesen Fällen nach obigem um Lösungen oder um feste Legierungen handelt.

Brauchbare Versuche mit Halogenen erfordern also eine definierte Konzentration der gelösten Stoffe im Elektrolyten. Das Fluor kommt natürlich seiner ausserordentlichen chemischen Aktivität wegen von vorneherein für Versuche mit wässerigen Elektrolyten nicht in Frage. Aber auch das Jod ist infolge seiner geringen Löslichkeit im jodidfreien Elektrolyten experimentell wenig geeignet, während sich andererseits mit Chlor wegen seiner Flüchtigkeit nur ausserordentlich schwierig Lösungen von bestimmter und konstanter Konzentration herstellen lassen. Wir haben uns aus diesen Gründen bei unseren weiteren Versuchen auf Brom beschränkt.

Der wesentliche Wert der Diffusionselektrode war nunmehr hinfällig geworden, da sich die Halogenelektrolytlösungen von bestimmter Konzentration nur im voraus mit genügender Genauigkeit herstellen lassen, sodass man einfachere Verhältnisse und exaktere Werte erzielt, wenn man die fertige Halogenelektrolytlösung an einer unangreifbaren Elektrode vorbeifliessen lässt. Es ist dann neben guter Temperaturkonstanz nur auf genügende Regulierbarkeit und Messbarkeit der Strömungsgeschwindigkeit Rücksicht zu nehmen.

Diesen Gesichtspunkten folgend, sind wir zu nachstehender Versuchsanordnung gelangt (siehe Fig. 6).

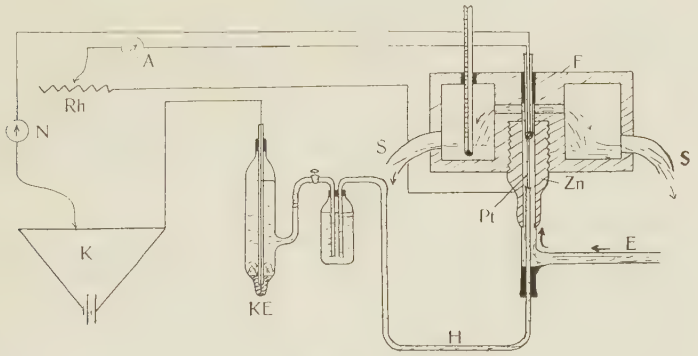

Fig. 6.

Die Zinkkathode Zn wurde in den Fuss F aus Kunstharz eingeschraubt. Von oben ragte der Platinstift Pt, der in ein Glasrohr eingeschmolzen war, in diesen Zinkmantel. In dem Glasrohr steckten zwei Kupferdrähte, durch Quecksilber mit dem Platinstift in Kontakt, von denen der eine nach dem Präzisionsampèremeter A führte, der andere zum Kompensationsapparat K. Der Platinstift stand auf dem Heber H auf, der von unten in den Zinkzylinder eingeführt wurde und mit der Calomelelektrode KE in Verbindung stand. Durch das Glasrohr E strömte die Brom-Elektrolytlösung zu, stieg im Zinkzylinder zwischen den beiden Elektroden hoch und floss durch den Abfluss S in eine Standflasche mit Kalkmilch zur Vernichtung des überschüssigen freien Broms.

Die Anodenoberfläche (Platin) betrug 1,5 cm^2, die Kathode (Zink) ca. 9 cm^2; der Abstand zwischen den beiden Elektroden betrug 2 mm.

[1]) *A. Schmid*, loc. cit.

Da die Temperatur von grossem Einfluss für derartige Messungen ist, wurde auf deren Regulierung grösste Sorgfalt gelegt. Bevor die Lösung in die eigentliche Zelle gelangte, durchfloss sie eine 12 m lange Spirale aus dünnem Glasrohr, die in die Badflüssigkeit eines Thermostaten getaucht war. Ausserdem wurde die Luft in der Kapelle, in der die ganze Apparatur Aufstellung fand, durch einen elektrischen Heizwiderstand sorgfältig temperiert. Auf diese Weise konnte mit einer Genauigkeit von $0{,}1^0$ C gearbeitet werden.

Auch der Regulierung und Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösungen wurde natürlich besondere Beachtung geschenkt. Die Flüssigkeit wurde mit leichtem Druck aus einer Flasche durch das System gepresst, dabei wurde die Geschwindigkeit des Luftstromes, der sie nach Art einer Spritzflasche aus dem Behälter drückte, gemessen, und zwar mittelst eines Kapillarströmungsmessers für Gase, der in die Druckluftleitung vor die Vorratsflasche mit der Lösung eingeschaltet wurde.

Ausserhalb der Kapelle waren die üblichen elektrischen Messinstrumente, Präzisionsampèremeter, Kompensationsapparat und Präzisionsgalvanometer als Nullinstrument, angeordnet.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Leistung der Bromelektrode von der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung und von der Temperatur bestimmt. (Fig. 7—9.) Beide Ergebnisse bedürfen keiner besonderen Besprechung; die Leistung steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, sich asymptotisch einem Grenzwert nähernd; eine Temperaturerhöhung um 10^0 in dem Gebiet zwischen 0^0 und 30^0 C beschleunigt die Reaktion um ungefähr $90\,\%$, ein Verhalten, wie es mit den Erfahrungen der Reaktionskinetik in gutem Einklang steht. Es ist noch zu bemerken, dass die Werte der Fig. 9 in Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der EMK entsprechend korrigiert sind.

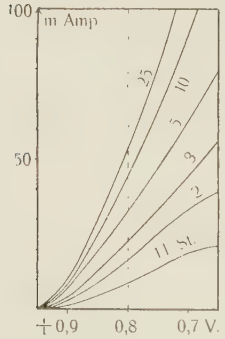

Fig. 7.
Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. 0,1-n. NaCl-Lösung, $3\,\%$ Br_2, 21^0 C.

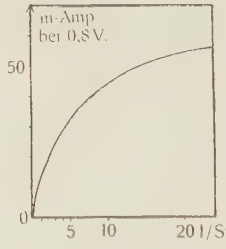

Fig. 8.
Stromdichte — Strömungsgeschwindigkeitskurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, $3\,\%$ Br_2, 21^0 C.

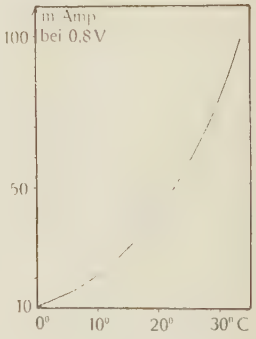

Fig. 9.
Stromdichte — Temperaturkurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, $3\,\%$ Br_2, 10 l/St.

Was die Bromkonzentration anlangt, so haben sich bei Variation des Bromgehaltes der Lösungen in 0,1-n. Natriumchloridlösung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter pro Stunde und bei

21° C die Kurven der Fig. 10 ergeben. Auf ein einheitliches Ruhepotential bezogen, geht daraus die Leistungskurve Fig. 11 hervor; sie zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Bromkonzentration ist.

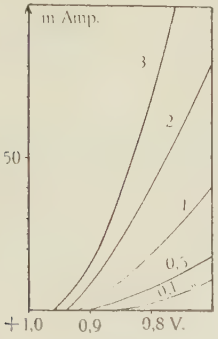

Fig. 10.

Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Bromkonzentrationen. 0,1-n. NaCl-Lösung, 10 l/St., 21° C.

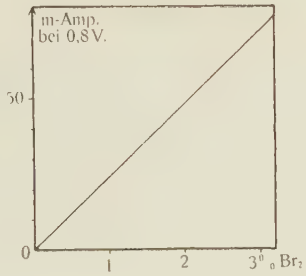

Fig. 11.

Stromdichte — Bromkonzentrationskurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, 10 l/Std., 21° C.

In den Fig. 12—14 und den Tabellen 3—6 folgen nun die entscheidenden Messungen, die ein Licht auf die Funktion des Elektrolyten werfen.

Um Komplikationen zu vermeiden, haben wir zunächst möglichst einfache Verhältnisse gewählt (Ausschluss von Bromiden und von Säuren).

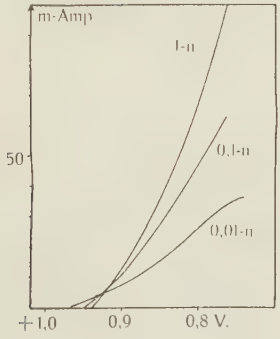

Fig. 12.

Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. NaCl-Lösungen, 3% Br_2, 10 l/St., 21° C.

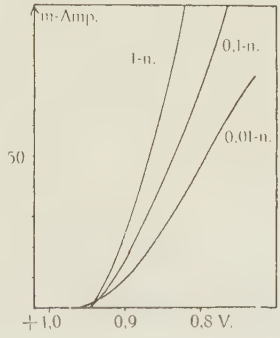

Fig. 13.

Stromdichte — Potentialkurve mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. KCl-Lösungen, 3% Br_2, 10 l/St., 21° C.

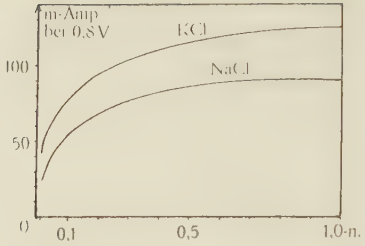

Fig. 14.
Stromdichte-Elektrolytkonzentrationskurven. NaCl- und KCl-Lösungen, 3% Br_2, 10 l/St., 21° C.

Tabelle 3.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	LiCl	NaCl	KCl	½$MgCl_2$	½$CaCl_2$	½$SrCl_2$	½$BaCl_2$
0	965	964	967	964	966	963	964
10	920	924	927	885	908	912	915
20	880	890	898	866	880	879	881
30	858	861	873	830	852	852	854
40	823	833	848	808	825	827	827
50	802	810	828	785	800	803	805

Tabelle 4.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	NaCl	$NaNO_3$	½Na_2SO_4	$NaClO_3$
0	963	963	960	961
10	922	920	914	918
20	885	879	880	881
30	860	858	851	857
40	833	830	818	830
50	810	808	790	809

Aus allen Messungen geht mit grosser Deutlichkeit und in vollkommener Analogie zu den Ergebnissen der Untersuchungen mit Metallen hervor, dass die Konzentration des Elektrolyten von ausschlaggebender Bedeutung für die Leistung einer Elektrode, d. h. für die Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses ist. Ein Vergleich zwischen den Werten verschiedener Salze lässt ausserdem deutlich den spezifischen Einfluss der Art der Elektrolyte erkennen, und zwar

sind es wiederum in erster Linie die gegenvalenten Ionen — bei den Versuchen mit kathodisch-polarisierenden Metallen waren es die Anionen[1]), hier sind es die Kationen, — welche die Leistung wesentlich beeinflussen. Diese Ergebnisse zeigt deutlich Fig. 14.

Bei Elektrolyten mit gleichnamigen Ionen tritt der Unterschied zwischen Natrium- und Kaliumsalz erst bei höheren Belastungen zu Tage (Tab. 5).

Tabelle 5.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	NaBr	KBr
0	860	862
10	831	829
20	809	811
30	790	791
40	772	775
50	758	765

Tabelle 6.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	HCl	HNO_3	$\frac{1}{2}H_2SO_4$
0	968	965	970
10	920	919	917
20	882	880	880
30	855	849	850
40	826	823	818
50	810	811	800

Zuletzt seien noch Messungen mit den 3 wichtigsten Mineralsäuren angefügt (Tab. 6); sie zeigen unter sich ein ähnliches Verhalten wie ihre Neutralsalze, sie lassen sich jedoch nicht direkt mit diesen vergleichen wegen der verschieden starken Hydrolyse des Halogens in Lösungen von verschiedenem p_H.

Fassen wir die wichtigsten Ergebnisse zusammen, so zeigt sich neben dem normalen Temperatureinfluss die Leistung von Halogenelektroden abhängig

1. von der Konzentration des Halogens,
2. von der Konzentration des Elektrolyten,
3. von der Art des Elektrolyten.

Von wesentlichem Interesse ist hierbei natürlich der Einfluss des Elektrolyten. Sieht man von den Säuren ab, so wird durch Variation der neutralen Elektrolyte weder die Konzentration des freien Halogens noch die der Halogenidionen in einem Sinne geändert, dass dadurch in Anlehnung an die klassische Theorie *Nernst*'s die Versuchsergebnisse erklärt werden könnten. Ebenso lässt sich schlecht ein Grund finden, dass der Elektrolyt irgendwie indirekt die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusste. Wir sind daher geneigt, die Er-

[1]) Helv. **13**, 304 (1930).

gebnisse dieser Untersuchungen in Verbindung mit den früheren Beobachtungen von *A. Schmid* und Mitarbeitern als wichtige Stütze anzusehen für die Auffassung, dass für den Vorgang der elektromotorischen Stromerzeugung die gegenvalenten Ionen von wesentlicher Bedeutung sind.

Curriculum vitae.

Ich, Paul Vögele, wurde geboren am 6. April 1906 zu Offenburg in Baden als Sohn des Rentamtmanns Hugo Vögele und seiner Ehefrau Adele geb. Bosch. Von Ostern 1912 bis Juli 1915 besuchte ich die Volkschule, von September 1915 bis Ostern 1924 die Oberrealschule in Offenburg. Auf Grund des Reifezeugnisses dieser Anstalt liess ich mich im S.-S. 1924 an der Technischen Hochschule Friedericiana zu Karlsruhe (Baden) immatrikulieren und begann das Studium der Chemie. Ich besuchte dort die Vorlesungen und Übungen der Herren Prof. Dr. K. Freudenberg, Prof. Dr. A. Stock, Prof. Dr. G. Bredig, Prof. Dr. St. Goldschmidt, Prof. Dr. P. Askenasy, Prof. Dr. W. Gaede, Prof. Dr. W. Paulcke, Prof. Dr. H. Reihlen, Prof. Dr. Boehm, Geh. Rat Prof. Dr. Klein, Prof. W. Spannhake, Prof. Dr. Kessner, Prof. Dr. König, Prof. Dr. Eidner, Geh. Rat Prof. Dr. Lindner, Prof. Dr. Henglein, Prof. Dr. Brauer. — Im November 1926 bestand ich in Karlsruhe die erste Prüfung des Dipl.-Ing.-Examens. Im W.-S. 1927/28 setzte ich mein Studium an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg/Br. bei den Herren Prof. Dr. H. Staudinger, Prof. Dr. G. v. Hevesy und Prof. Dr. W. Hückel fort. Von Ostern 1928 ab studierte ich an der Universität Basel, wo ich bei den Herren Prof. Dr. A. L. Bernoulli, Prof. Dr. Hagenbach, Prof. Dr. A. Schmid, Priv.-Doz. Dr. F. Bürki und Priv.-Doz. Dr. M. Wehrli hörte und praktizierte.

Schon früh erschien mir die Verbindung von Chemie und Physik interessant und wichtig, so dass ich mich im Laufe des Studiums dazu entschloss, mich der physikalischen Chemie zuzuwenden. Hierzu fand ich im Phys.-Chem. Institut der Universität Basel, wo ich vorliegende Arbeit während der Semester von Sommer 1928 bis Ostern 1930 unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. Alfred Schmid ausführte, beste Gelegenheit.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle allen meinen Lehrern zu danken, ganz besonders den Herren Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Prof. Dr. A. Schmid für die wertvollen Anregungen und Ratschläge und das jederzeit freundliche und fördernde Entgegenkommen, mit dem sie diese Arbeit begleitet haben.